

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. Mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/044036 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 3/03, HOHBERG, Thomas [DE/DE]; Kolmarer Strasse 8, 33699 Bielefeld (DE).  
C08L 83/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012430 (74) Anwälte: FRITZ, Helmut usw.; Wacker-Chemie GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. November 2003 (06.11.2003) (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, PL, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 53 044.0 14. November 2002 (14.11.2002) DE

## Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHNEIDER, Otto [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 6, 84489 Burghausen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HIGHLY CONCENTRATED OIL-IN-WATER SILICONE EMULSIONS

(54) Bezeichnung: HOCHKONZENTRIERTE ÖL-IN-WASSER-EMULSIONEN VON SILICONEN

(57) Abstract: The invention relates to highly concentrated oil-in water organopolysiloxane emulsions. Said emulsions contain: (A) at least 45 wt. % organopolysiloxane, which together with the elements Si, O, C, H also contains elements selected from N and S; (B) emulsifiers; and (C) water. According to the invention, the highly concentrated emulsions have a pH value of at least 7.5 and a maximum viscosity of 50,000 mPa.s at 25 °C.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind hochkonzentrierte Öl-in-Wasser-Emulsionen von Organopolysiloxanen, welche (A) mindestens 45 Gew.-% Organopolysiloxan, das neben den Elementen Si, O, C, H auch Elemente enthält, die ausgewählt werden aus N und S, (B) Emulgator und (C) Wasser enthalten, wobei die hochkonzentrierten Emulsionen einen pH-Wert von mindestens 7,5 und eine Viskosität bei 25 °C von höchstens 50 000 mPa.s besitzen.

## Hochkonzentrierte Öl-in-Wasser-Emulsionen von Siliconen

Die Erfindung betrifft hochkonzentrierte Öl-in-Wasser-Emulsionen von Si, O, C, H enthaltenden Organopolysiloxanen, die desweiteren die Elemente N und/oder S enthalten, mit einem  
5 pH-Wert von mindestens 7,5 und ein Verfahren zur Herstellung von Emulsionen mit enger Teilchengrößenverteilung.

Emulsionen von Siliconen werden seit Jahrzehnten in großen  
10 Mengen hergestellt und gehandelt.

Emulsionen sind disperse Systeme von zwei oder mehreren miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten. Bekannte Klassen von Emulsionen sind die Mikro- und Makroemulsionen, wobei noch  
15 zwischen Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen unterschieden wird.

Stand der Technik ist, in Wasser nicht mischbare Stoffe, z. B. Siliconöle, zusammen mit einem oder mehreren Emulgatoren in  
20 Wasser stabil in kleine Tröpfchen zu zerteilen. Gegebenenfalls werden der Emulsion ein Konservierungsmittel sowie weitere Zusätze zugesetzt.

Hochkonzentrierte Emulsionen, d.h. Emulsionen, die mehr als 40  
25 % Siloxan enthalten, sind oftmals Wasser-in-Öl-Emulsionen (W/O-Emulsionen). Diese W/O-Emulsionen sind jedoch nicht wasserverdünnbar und somit für technische Anwendungen nicht vorteilhaft. Vorteilhaft sind hochkonzentrierte Öl-in-Wasser-Emulsionen, die sofort mit Wasser weiter verdünnt werden  
30 können.

Es ist bekannt, dass insbesondere bei aminofunktionellen Siloxanemulsionen der Zusatz von Säure bzw. die zumindest teilweise Überführung der Aminogruppen in Ammoniumionen die  
35 Emulsionsstabilität erheblich verbessert, bzw. bei vielen Emulsionen zwingend erforderlich ist um eine für den Verkauf ausreichende Lagerstabilität zu erhalten. Dies gilt insbesondere dann, wenn höhere Temperaturen im Bereich von 35 -

50 °C bei der Lagerung nicht ausgeschlossen werden können. Ferner ist der pH-Wert, wie in den zitierten Patenten beschrieben, auch für eine ungestörte Anwendung wichtig. Die bekannten Aminosiloxan-Emulsionen werden bei pH-Werten > 7 instabil, und es scheidet sich Siliconöl ab, was zu unerwünschten Siliconflecken auf dem Textil führt. Dies ist beispielsweise bekannt aus DE 196 52 524 A1 und DE 100 04 321 A1.

10 Eine Konsequenz daraus ist nicht zuletzt aus der Tatsache ersichtlich, dass bei praktisch allen im Markt vertriebenen Siloxanemulsionen vorhandene Aminogruppen zumindest teilweise mit Säure in Ammoniumgruppen überführt vorliegen.

15 In beispielsweise EP 417 047 A, EP 459 821 und EP 404 027 sind Mikro- oder Makroemulsionen von Aminosiloxanen beschrieben, wobei stets mit Säure und ggfs. weiteren, stabilisierenden Zusätzen gearbeitet wird. Ferner sind Emulsionen von Aminosiloxan bekannt, wobei darauf hingewiesen wird, dass das  
20 Aminosiloxan teilweise in Salzform vorliegt, was ein indirekter Hinweis auf die Mitverwendung von Säure ist. Teilversalzte Aminosiloxane sind beispielsweise beschrieben in DE 4 004 946, wobei aus den Ausführungs-Beispielen klar hervorgeht, dass Säure eingesetzt wird.

25 Emulsionen von stickstoffhaltigen Siloxanen, die ohne Säure, jedoch mit geringem Siloxangehalt in der Emulsion hergestellt werden, sind beispielsweise beschrieben in DE 3 842 471; hier handelt es sich um eine Amidosiloxanmikroemulsion mit einem  
30 Siloxangehalt von 15%.

Obwohl viele Argumente wie verringerte Transport- und Lagerhaltungskosten für die Verwendung möglichst konzentrierter Emulsionen sprechen, liegt der Festgehalt von im Markt  
35 vertriebenen Siloxanmakroemulsionen typischerweise deutlich unter 50%. Dies ist darauf zurückzuführen, dass höher konzentrierte Siloxanemulsionen zwar mit den bestehenden Techniken herstellbar sind, jedoch eine derart hohe Viskosität

aufweisen, bzw. typischerweise während der Lagerung einen derartigen Anstieg der Viskosität zeigen, dass sie für den überwiegenden Teil der Anwendungen, die gute Fließfähigkeit und einfache Verdünnbarkeit ohne aufwändige technische Hilfsmittel erfordern, nicht geeignet sind.

Dass hochkonzentrierte Emulsionen oftmals sehr hochviskos, und damit praktisch nicht mehr handhabbar sind, ist aus DE 198 35 227 A1 zu entnehmen.

10

Es ist deshalb von Interesse, hochkonzentrierte Emulsionen herzustellen, die nicht durch Zusätze in der gewünschten Düninflüssigkeit erhalten werden. Ferner ist es von besonderem Interesse, hochkonzentrierte, dünnflüssige, stabile Emulsionen bereitzustellen, die nur einen geringen Emulgatoranteil enthalten.

15

Gegenstand der Erfindung sind hochkonzentrierte Öl-in-Wasser-Emulsionen von Organopolysiloxanen, welche

20

(A) mindestens 45 Gew.-% Organopolysiloxan, das neben den Elementen Si, O, C, H auch Elemente enthält, die ausgewählt werden aus N und S,

(B) Emulgator und

(C) Wasser enthalten,

25

wobei die hochkonzentrierten Emulsionen einen pH-Wert von mindestens 7,5 und eine Viskosität bei 25 °C von höchstens 50 000 mPa.s besitzen.

Die erfindungsgemäßen Emulsionen zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus: Sie sind trotz des hohen Siloxangehaltes leicht fließfähig und relativ niederviskos, gut mit Wasser verdünnbar und bilden dann stabile Folgemulsionen; sie sind sowohl in konzentrierter als auch in verdünnter Form gut lagerstabil. Als gut fließfähig werden Emulsionen bezeichnet, deren Viskosität bei 25 °C höchstens 50 000, insbesondere höchstens 30 000 und bevorzugt höchstens 15 000 mPa.s beträgt.

30

35

Der pH-Wert der fertigen Emulsion liegt bei mindestens 7,5 und bevorzugt bei mindestens 8. Die erfindungsgemäßen Emulsionen weisen vorzugsweise eine enge Partikelgrößenverteilung auf. Die mittleren Partikelgrößen liegen vorzugsweise im Bereich von 10 bis 500 nm, insbesondere bei 10 bis 300 nm. Hergestellt werden diese Emulsionen vorzugsweise mit den üblichen Emulgierapparaten (z.B. Kolloidmühle, Hochgeschwindigkeitsrührer/Dissolver, Rotor-/ Stator- Dispergiermaschinen, Ultraschallgeräte und Hochdruckhomogenisatoren) in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher (Batch) Fahrweise. Häufig wird die Batchweise Herstellung in einem gerührten Kessel, der als Scherwerkzeug einen Rotor-Stator-Homogenisator im Kessel (z.B. Typ UMA 9/50 von Fa. IKA-Werke, D-79219 Staufen) oder außerhalb des Rührkessels in einer Umpumpleitung (z.B. DISHO S-160-85 der Fa. Koruma, D-79359 Neuenburg) besitzt. Gegebenenfalls kann in die Umpumpleitung eine zusätzliche Förderpumpe zur Druckerhöhung gegebenenfalls mit Druckregulierung sowie zur Förderung hochviskoser Zwischen- oder Endprodukte eingebaut werden.

Die erfindungsgemäßen Emulsionen weisen gegenüber bekannten Siloxanemulsionen, bei denen z.B. typischerweise 50 % der in Form von Aminoethylaminopropylresten vorliegenden Aminogruppen im Silicon durch Säure protoniert vorliegen, eine vergleichbare Lagerstabilität auf, und besitzen jedoch eine wesentlich niedrigere Viskosität bei gleichzeitig verbesserter Löslichkeit. Ein weiterer Vorteil ist, dass daraus hergestellte Verdünnungen mit z.B. 10 % Festgehalt, auch nach 2 Wochen Lagerung bei 50°C stabil sind. Nicht erfindungsgemäße essigsäurehaltige Emulsionen-Konzentrate werden unter diesen Lagerbedingungen standfest und somit unbrauchbar.

Ferner ist die Stabilität der aus erfindungsgemäßen Emulsionen hergestellten, ohne oder nur mit geringer Scherung verdünnten Verdünnungen höher als die direkt bei der Emulsionsherstellung auf den Festgehalt des Endprodukts verdünnten Emulsionen. Dies

trifft auch bei erhöhter Temperatur z.B. im Bereich von 35 - 50 °C zu. Es wurde auch überraschend gefunden, dass erfindungsgemäße Emulsionen, die ohne oder nur mit geringer Scherung verdünnt werden, insbesondere nur durch Schütteln bzw. mit einem langsam laufenden Rührer, nach der Verdünnung eine engere Teilchengrößenverteilung aufweisen als solche direkt bei der Emulsionsherstellung auf den Festgehalt des Endprodukts verdünnten Emulsionen.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Emulsionen mit enger Teilchengrößenverteilung, bei dem erfindungsgemäße hochkonzentrierte Emulsionen ohne oder nur mit geringer Scherung verdünnt werden. Vorzugsweise beträgt die Scherung maximal 100·1/sec, insbesondere maximal 50·1/sec.

Vorzugsweise sind in den erfindungsgemäßen Emulsionen höchstens 20 %, besonders bevorzugt höchstens 10 %, insbesondere höchstens 5 % der Gruppen, die Elemente N und/oder S enthalten, protoniert. Insbesondere liegen keine protonierten Gruppen vor; die Elemente N und/oder S enthalten.

Organopolysiloxan (A) ist vorzugsweise bei 25°C flüssig und weist vorzugsweise Viskositäten von 0,5 bis 500 000 mPa·s, insbesondere 2 bis 80 000 mPa·s auf.

Organopolysiloxane (A) sind vorzugsweise aus Einheiten der allgemeinen Formel I



aufgebaut, worin

R Wasserstoffatom oder einen einwertigen organischen Rest, der Elemente enthält, die ausgewählt werden aus O, C und H,

R<sup>1</sup> Wasserstoffatom, einen Alkylrest oder einen Alkoxyalkylrest,

- Y einen einwertigen, SiC-gebundenen Rest, der Elemente enthält, die ausgewählt werden aus O, C und H, und zusätzlich Elemente enthält, die ausgewählt werden aus N und S,
- 5 a 0, 1, 2 oder 3,  
b 0, 1, oder 2 und  
c 0, 1, 2 oder 3 bedeuten,
- mit der Maßgabe, daß die Summe aus a, b und c in den Einheiten der allgemeinen Formel (I) kleiner oder gleich 3 ist und pro
- 10 Molekül mindestens ein Rest Y enthaltend ist.

Beim Rest R handelt es sich vorzugsweise um einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en).

- 15 Beispiel für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylrest,
- 20 wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest, Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-,
- 25 Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste, Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phenylethylrest, wobei der Methylrest, Ethylrest, n-Propylrest,
- 30 Iso-Propylrest und n-Butylrest bevorzugt sind und der Methylrest besonders bevorzugt ist.

- Beim Rest R<sup>1</sup> handelt es sich vorzugsweise um Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatom(en). Beispiele für Alkylreste R<sup>1</sup> sind der
- 35 Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-

und tert.-Butylrest, wobei der Methyl- und Ethylrest bevorzugt sind.

Beispiele für Alkoxyalkylreste sind der Methoxyethyl- und der Ethoxyethylrest.

5

Bevorzugte Beispiele für die Reste Y sind solche der allgemeinen Formel II



10

worin

x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10,

R<sup>2</sup> Wasserstoff, einen Alkylrest, Cycloalkylrest oder einen Rest der Formeln -C(=O)-R oder -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)-O-R und

15 R<sup>3</sup> einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten und R die oben dafür angegebene Bedeutung hat.

Die Beispiele für Alkyl- und Cycloalkylrest R gelten in vollem  
20 Umfang auch für Alkyl- bzw. Cycloalkylreste R<sup>2</sup>.

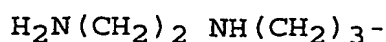
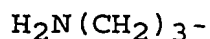
Vorzugsweise ist an jedes Stickstoffatom in den Resten der allgemeinen Formel (II) mindestens ein Wasserstoffatom gebunden.

25

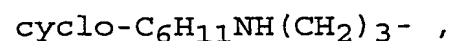
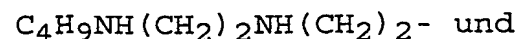
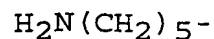
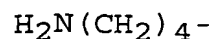
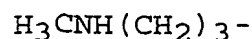
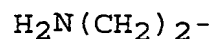
Beispiele für Reste R<sup>3</sup> sind der Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Butylen-, Cyclohexylen-, Octadecylen-, Phenylen- und Butenylene, wobei, insbesondere wegen der leichten Zugänglichkeit, der n-Propylenrest bevorzugt ist.

30

Beispiele für Reste Y sind:







wobei  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$  besonders bevorzugt ist.

- 10 Bevorzugte Beispiele für die Reste Y sind auch solche der allgemeinen Formel III



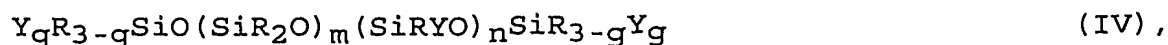
15 worin

$\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  die oben dafür angegebenen Bedeutungen haben.

Der durchschnittliche Wert von a beträgt vorzugsweise 1,66 bis 1,99, besonders bevorzugt 1,40 bis 1,96. Der durchschnittliche Wert von b beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,25, besonders  
20 bevorzugt 0,02 bis 0,17. Der durchschnittliche Wert von c beträgt vorzugsweise 0 bis 0,63, besonders bevorzugt 0 bis 0,45.

25 Die Organopolysiloxane (A) weisen Elemente, die ausgewählt werden aus N und S, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 8 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 2,8 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 2,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Organopolysiloxans (A), auf.

30 Bevorzugte Organopolysiloxane (A) sind solche der allgemeinen Formel IV



wobei

g 0, 1 oder 2,

m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und

n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 500 bedeuten und

- 5 R und Y die oben dafür angegebenen Bedeutungen haben,  
mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest Y je Molekül enthalten  
ist und die m-Einheiten ( $\text{SiR}_2\text{O}$ ) und die n-Einheiten ( $\text{SiRYO}$ )  
beliebig im Molekül verteilt sein können.

- 10 Bei den Organopolysiloxanen (A) aus Einheiten der Formel (I)  
handelt es sich besonders bevorzugt um im wesentlichen lineare  
Organopolysiloxane mit einem Verhältnis von  
Diorganosiloxaneinheiten ( $\text{SiR}_2\text{O}$ ) zu Diorganosiloxyeinheiten  
( $\text{SiRYO}$ ) von vorzugsweise 1000 : 1 bis 2 : 1, besonders  
15 bevorzugt 500 : 1 bis 10 : 1, insbesondere von 300 : 1 bis 15  
: 1.

- Bei dem Bestandteil (B) der erfindungsgemäßen Emulsionen  
handelt es sich um kommerziell erwerbbarer und gut untersuchte  
20 Emulgatoren, wie z.B. Sorbitanester von Fettsäuren mit 10 bis  
22 Kohlenstoffatomen; Polyoxyethylensorbitanestern von  
Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen und bis zu 35  
Prozent Ethylenoxidgehalt; Polyoxyethylensorbitolestern von  
Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen;  
25 Polyoxyethylenderivate von Phenolen mit 6 bis 20  
Kohlenstoffatomen am Aromaten und bis zu 95 Prozent  
Ethylenoxidgehalt; Fettamino- und Amidobetaine mit 10 bis 22  
Kohlenstoffatomen; Polyoxyethylenkondensate von Fettsäuren oder  
Fettalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit bis zu 95  
30 Prozent Ethylenoxidgehalt; ionische Emulgatoren, wie  
Alkylarylsulfonate mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen in der  
Alkylgruppe; Fettsäureseifen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen;  
Fettsulfate mit 8 bis 22 Kohlenstoffatome; Alkylsulfonate mit  
10 bis 22 Kohlenstoffatomen; Alkalimetallsalze von  
35 Dialkylsulfosuccinaten; Fettaminoxide mit 10 bis 22  
Kohlenstoffatomen; Fettimidazoline mit 6 bis 20  
Kohlenstoffatomen; Fettamidosulfobetaine mit 10 bis 22

Kohlenstoffatomen; quarternäre Emulgatoren, wie  
Fettammoniumverbindungen mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen;  
Fettmorpholin oxide mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen;  
Alkalimetallsalze von carboxylierten, ethoxylierten Alkoholen  
5 mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen und bis zu 95 Prozent  
Ethylenoxid; Ethylenoxidkondensate von Fettsäuremonoestern des  
Glycerins mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen und bis zu 95 Prozent  
Ethylenoxid; Mono- oder Diethanolamide von Fettsäuren mit 10  
bis 22 Kohlenstoffatomen; alkoxylierte Silicon-Emulgatoren mit  
10 Ethylenoxid- und oder Propylenoxideinheiten; Phosphatester.

Wie auf dem Gebiet der Emulgatoren wohl bekannt, können die  
Gegenionen im Falle von anionischen Emulgatoren Alkalimetalle,  
Ammoniak oder substituierte Amine, wie Trimethylamin oder  
15 Triethanolamin, sein. Normalerweise sind Ammonium-, Natrium-  
und Kaliumionen bevorzugt. Im Falle von kationische Emulgatoren  
ist das Gegenion ein Halogenid, Sulfat oder Methylsulfat.  
Chloride sind die zumeist industriell verfügbaren Verbindungen.

20 Die obengenannten Fettstrukturen stellen üblicherweise die  
lipophile Hälfte der Emulgatoren dar. Eine übliche Fettgruppe  
ist eine Alkylgruppe natürlichen oder synthetischen Ursprungs.  
Bekannte ungesättigte Gruppen sind die Oleyl-, Linoleyl-,  
Decenyl-, Hexadecenyl- und Dodecenylreste. Alkylgruppen können  
25 dabei cyclisch, linear oder verzweigt sein.  
Andere mögliche Emulgatoren sind Sorbitolmonolaurat-  
Ethylenoxidkondensate; Sorbitolmonomyristat-  
Ethylenoxidkondensate; Sorbitolmonostearat-  
Ethylenoxidkondensate; Dodecylphenol-Ethylenoxidkondensate;  
30 Myristylphenol-Ethylenoxidkondensate; Octylphenyl-  
Ethylenoxidkondensate; Stearylphenol-Ethylenoxidkondensate;  
Laurylalkohol-Ethylenoxidkondensate; Stearylalkohol-  
Ethylenoxidkondensate; Decylaminobetain; Cocoamidsulfobetain;  
Olylamidobetain; Cocoimidazolin; Cocosulfoimidazolin;  
35 Cetylimidazolin; 1-Hydroxyethyl-2-heptadecenyl-  
imidazolin; n-Cocomorpholin oxid; Decyldimethylamin oxid;  
Cocoamidodimethylamin oxid; Sorbitantristearat mit kondensierten  
Ethylenoxidgruppen; Sorbitantrioleat mit kondensierten

Ethylenoxidgruppen; Natrium- oder Kaliumdodecylsulfat; Natrium- oder Kaliumstearylsulfat; Natrium- oder Kaliumdodecylbenzolsulfonat; Natrium- oder Kaliumstearylsulfonat; Triethanolaminsalz des Dodecylsulfates;  
5 Trimethyldodecylammoniumchlorid;  
Trimethylstearylammoniummethosulfat; Natriumlaurat; Natrium- oder Kaliummyristat.

Bevorzugt sind die nicht ionischen Emulgatoren.

10 Der Bestandteil (B) kann aus einem o.g. Emulgatoren oder aus einem Gemisch zweier oder mehrerer o.g. Emulgatoren bestehen.

Die erfindungsgemäßen Emulsionen enthalten Emulgator (B) in Mengen von vorzugsweise 1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 5  
15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht an Organopolysiloxan (A).

Die erfindungsgemäßen Emulsionen können weiterhin als Bestandteil (D) weitere Organosiliciumverbindungen aufweisen.  
20 Beispiele für Organosiliciumverbindungen (D) sind Silane, Siliconöle die keine Elemente N und S enthalten und Siliconharze.

Beispiele für Silane (D) sind Vinyltris(methoxyethoxy)silan,  
25 Tetraethoxysilan, Methyltriethoxysilan, anhydrolysiertes Methyltriethoxysilan, Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan, Aminoethylaminopropyl(methyl)dimethoxysilan.

Als Siliconöle (D) kommen alle flüssigen Silicone in Frage, die  
30 keine Elemente N und S enthalten, die substituiert oder nicht substituiert sind und Viskositäten von 0,5 bis 500 000 mPa·s, insbesondere 0,5 bis 80 000 mPa·s bei 25°C aufweisen.

Ferner können auch Siliconharze (D), wie z.B.  
35 Methylsiliconharze oder Methyl-/dimethyl-siliconharze oder Phenylsiliconharze zuemulgiert werden. Des weiteren sind Mischungen aus diesen 3 vorgenannten Organosiliciumverbindungen

(D) möglich, die dann als Gemisch in unterschiedlichen Zusammensetzungen emulgiert werden.

Die erfindungsgemäßen Emulsionen enthalten

5 Organosiliciumverbindungen (D) in Mengen von vorzugsweise 0 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0 bis 10 Gew.% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht an Organopolysiloxan (A).

10 Die erfindungsgemäßen Emulsionen liegen in wasserverdünnsbarer Form vor. Die erfindungsgemäßen Emulsionen werden typischerweise verdünnt angewendet, z.B. mit anderen wässrigen Produkten vermischt und/oder sie gelangen nach Verdünnung mit Wasser zur Anwendung.

15 Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Emulsionen für alle Anwendungen eingesetzt werden, bei denen auch bisher Organopolysiloxane (A) in wasseremulgierter Form verwendet wurden.

20 Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

25 In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Temperaturen 20°C und alle Drücke 1013 hPa (abs.). Alle Viskositäten werden bei 25°C bestimmt.

## Beispiele

In den Beispielen werden die in Tabelle 1 aufgeführten Rohstoffe eingesetzt:

5

Tabelle 1

| Rohstoff  | Beschreibung   |
|-----------|--|
| AK 350    | Polydimethylsiloxan-Öl mit Trimethylsilyl-Endgruppen, Viskosität bei 25 °C: 350 mm <sup>2</sup> /s.                    |
| Aminöl 1  | Polydimethylsiloxan-Öl mit Aminoethylaminopropyl-Seitengruppen.<br>Viskosität: 4000 mPas; Aminzahl: 0,14               |
| AP 500    | Polydimethylsiloxan-Öl mit Trimethylsilyl-Endgruppen, in der Kette teilweise phenyl-substituiert. Viskosität: 500 mPas |
| Aminöl 2  | Polydimethylsiloxan-Öl mit ca. 130 Dimethylsiloxy-Einheiten.<br>Endgruppen: Aminopropyldimethylsiloxy.                 |
|           | Alle oben beschriebenen Silicon-Produkte sind bei der Wacker-Chemie GmbH erhältlich.                                   |
| VE-Wasser | Vollentsalztes Wasser  |
| IT 10/80  | Isotridecylalkohol-polyethylenglykolether (10 EO-Einheiten), 80 %ig in Wasser.: Lutensol® TO 108 der BASF AG.          |
| IT 5      | Isotridecylalkohol-polyethylenglykolether (5 EO-Einheiten). Lutensol® TO 5 der BASF AG.                                |

Die erfindungsgemäßen O/W-Emulsionen X 610, H 601/1 und K 793 werden durch Vermischen der Rohstoffe von Tabelle 1

10 hergestellt, wobei Geräte nach dem Stand der Technik (z.B. schnell-laufender Dissolver) verwendet werden. Bei der Herstellung wird eine sogenannte steife Phase durchlaufen.

Nicht erfindungsgemäß sind die Beispiele X 608, H 601/2 sowie  
15 VS 204.

Teilchengrößenverteilung: Anhand der Beispiele X 610 und K 793 wird demonstriert, dass die erfindungsgemäß hergestellte verdünnte Emulsion eine engere Teilchengrößenverteilung als die mit Scherung hergestellte Verdünnungen, z.B. aus X 610 (39,9 % Gesamt-Festgehalt) oder die Verdünnung aus K 793 (35,0 % Silicongehalt) hat.

Lagerstabilität: K 793 ist niederviskos. Wird Essigsäure zugegeben (Tabelle 5), so steigt die Viskosität der Emulsion sofort an. K 793 ist nach 2 Wochen Lagerung bei 50°C weiterhin dünnflüssig, während VS 204/4 (nicht erfindungsgemäß, enthält pro Mol Amin 0,5 Mol Essigsäure), das nach Herstellung hochviskos ist, standfest und somit unbrauchbar ist.

15 Tabelle 2: Rezepturen X 608 und X 610:

| Einsatzstoffe   | X 608       |       | X 610       |      |
|-----------------|-------------|-------|-------------|------|
|                 | Menge [ g ] | %     | Menge [ g ] | %    |
| IT 10/80        | 35,00       | 5,0   | 35,00       | 5,7  |
| IT 5            | 20,00       | 2,8   | 20,00       | 3,3  |
| Aminöl 1        | 354,00      | 50,2  | 354,00      | 57,9 |
| VE-Wasser       | 294,00      | 41,7  | 202,00      | 33,1 |
| Essigsäure, 80% | 1,70        | 0,2   | 0,00        | 0,0  |
| Gesamt          | 704,70      | 100,0 | 611,00      | 100  |

Tabelle 3

| Ergebnis  | X 608     | X 608<br>verdünnt | X 610 | X 610<br>verdünnt |
|---|-----------|-------------------|-------|-------------------|
| Festgehalt in %   | 56,6      | 38,0              | 67,09 | 39,9              |
| Teilchengröße in<br>nm  | 148       | 170               | 209   | 228               |
| Teilchengrößen-<br>verteilung   | eng       | breit             | eng   | breit             |
| Viskosität in<br>mPa·s (25°C);<br>Brookfield<br>Spindel 2, 2,5<br>1/min | standfest | --                | 1230  | --                |
| pH  | 6,0       | --                | 8,5   | --                |

Die hochkonzentrierten Emulsionen wurden am Dissolver unter Scherung zu verdünnten Emulsionen verdünnt.

5

Tabelle 4: Rezeptur K 793:

| Einsatz-stoffe  | Menge [ g ] | %     |
|-----------------|-------------|-------|
| IT 10/80        | 5,40        | 9,0   |
| Aminöl 1        | 33,00       | 55,0  |
| VE-Wasser       | 21,50       | 35,8  |
| Konservierer CB | 0,12        | 0,2   |
|                 |             | 0,0   |
| Gesamt          | 60,02       | 100,0 |



Tabelle 5: Rezeptur VS 204 (hergestellt aus K 793 mit Essigsäure-Zusatz) und Ergebnisse:

|                | Mengen an<br>K 793 +<br>Essigsäure | Viskosität<br>(25°C)<br>Brookfield<br>Spindel 2; 2,5<br>1/min | Teilchengröße |
|----------------|------------------------------------|---|---------------|
| Versuchsnummer | Menge [ g ]                        | (mPa·s)   | (nm)          |
| K 793          | 450 + 0                            | 1400  | 205           |
| VS 204/2       | 450 + 0,12                         | 10625   | 202           |
| VS 204/3       | 450 + 0,58                         | 21250   | 184           |
| VS 204/4       | 450 + 1,16                         | 21750   | 138           |

5 Tabelle 6: Rezepturen H 601/1 und H 601/2:

|                 | H 601/1     |       | H 601/2     |       |
|-----------------|-------------|-------|-------------|-------|
| Einsatzstoffe   | Menge [ g ] | %     | Menge [ g ] | %     |
| IT 10/80        | 54,00       | 8,7   | 54,00       | 8,7   |
| Aminöl 2        | 330,00      | 53,2  | 330,00      | 53,2  |
| VE-Wasser       | 236,00      | 38,1  | 232,00      | 37,4  |
| Essigsäure, 80% | 0,00        | 0,0   | 4,00        | 0,6   |
| Gesamt          | 620,00      | 100,0 | 620,00      | 100,0 |

Tabelle 7: Ergebnisse H 601/1 und H 601/2:

| Ergebnis  | H 601/1<br>(ohne Essigsäure) | H 601/2<br>(mit Essigsäure) |
|---|------------------------------|-----------------------------|
| Festgehalt in %   | 60,2                         | 60,2                        |
| Partikelgröße in<br>nm  | 172                          | 147                         |
| Viskosität bei<br>25°C in mPa·s<br>(Brookfield,<br>Spindel 2) | 1.100                        | 76.500                      |
| pH  | 9,0                          | 4,5                         |

Patentansprüche :

1. Hochkonzentrierte Öl-in-Wasser-Emulsionen von Organopolysiloxanen, welche

(A) mindestens 45 Gew.-% Organopolysiloxan, das neben den Elementen Si, O, C, H auch Elemente enthält, die ausgewählt werden aus N und S,

(B) Emulgator und

(C) Wasser enthalten,

wobei die hochkonzentrierten Emulsionen einen pH-Wert von mindestens 7,5 und eine Viskosität bei 25 °C von höchstens 50 000 mPa·s besitzen.

2. Emulsionen nach Anspruch 1, bei denen die

Organopolysiloxane (A) aus Einheiten der allgemeinen Formel I



aufgebaut sind, worin

R Wasserstoffatom oder einen einwertigen organischen Rest, der Elemente enthält, die ausgewählt werden aus O, C und H,

R<sup>1</sup> Wasserstoffatom, einen Alkylrest oder einen

Alkoxyalkylrest,

Y einen einwertigen, SiC-gebundenen Rest, der Elemente enthält, die ausgewählt werden aus O, C und H, und zusätzlich Elemente enthält, die ausgewählt werden aus N und S,

a 0, 1, 2 oder 3,

b 0, 1, oder 2 und

c 0, 1, 2 oder 3 bedeuten,

mit der Maßgabe, daß die Summe aus a, b und c in den Einheiten der allgemeinen Formel (I) kleiner oder gleich 3 ist und pro Molekül mindestens ein Rest Y enthaltend ist.

3. Emulsionen nach Anspruch 2, bei denen die Reste  $\gamma$  solche der allgemeinen Formel II



5

sind, worin

x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10,

$R^2$  Wasserstoff, einen Alkylrest, Cycloalkylrest oder einen Rest der Formeln  $-C(=O)-R$  oder  $-CH_2-CH_2-C(=O)-O-R$  und

10  $R^3$  einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten und

R die oben dafür angegebene Bedeutung hat.

- 15 4. Emulsionen nach Anspruch 1 bis 3, bei denen die Emulgatoren (B) nicht ionische Emulgatoren sind.

5. Emulsionen nach Anspruch 1 bis 4, welche Emulgator (B) in Mengen von 1 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht an Organopolysiloxan (A) enthalten.

20

6. Emulsionen nach Anspruch 1 bis 5, welche als Bestandteil (D) weitere Organosiliciumverbindungen aufweisen.

- 25 7. Emulsionen nach Anspruch 6, bei denen die Organosiliciumverbindungen (D) ausgewählt werden aus Silanen, Siliconölen die keine Elemente N und S enthalten und Siliconharzen.

8. Verfahren zur Herstellung von Emulsionen mit enger Teilchengrößenverteilung, bei dem hochkonzentrierte Öl-in-Wasser-Emulsionen von Organopolysiloxanen, welche
- 5 (A) mindestens 45 Gew.-% Organopolysiloxan, das neben den Elementen Si, O, C, H auch Elemente enthält, die ausgewählt werden aus N und S,
- (B) Emulgator und
- (C) Wasser enthalten,
- 10 wobei die hochkonzentrierten Emulsionen einen pH-Wert von mindestens 7,5 und eine Viskosität bei 25 °C von höchstens 50 000 mPa·s besitzen,
- ohne oder nur mit geringer Scherung verdünnt werden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12430

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08J3/03 C08L83/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages    | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X          | DE 195 17 346 A (WACKER)<br>14 November 1996 (1996-11-14)<br>page 7, line 5 - line 30 | 1-7                   |
| X          | US 5 000 861 A (YANG)<br>19 March 1991 (1991-03-19)<br>example 1                      | 1-7                   |
| X          | US 6 409 934 B1 (NAGANAWA ET AL)<br>25 June 2002 (2002-06-25)<br>examples 1-4         | 1-7                   |
| X          | US 5 852 110 A (GEE)<br>22 December 1998 (1998-12-22)<br>claim 1                      | 1-7                   |
| A          | US 4 182 682 A (KÖRNER)<br>8 January 1980 (1980-01-08)<br>claim 1                     | 1                     |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*S\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 March 2004

Date of mailing of the international search report

23/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lentz, J.C.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12430

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 19517346                               | A  | 14-11-1996          | DE 19517346 A1             | 14-11-1996          |
|   |    |                     | AT 188685 T                | 15-01-2000          |
|   |    |                     | DE 59604176 D1             | 17-02-2000          |
|   |    |                     | WO 9635652 A1              | 14-11-1996          |
|   |    |                     | EP 0824510 A1              | 25-02-1998          |
|   |    |                     | ES 2143205 T3              | 01-05-2000          |
|   |    |                     | TW 440591 B                | 16-06-2001          |
|   |    |                     | US 6294608 B1              | 25-09-2001          |
| US 5000861                                | A  | 19-03-1991          | AT 140719 T                | 15-08-1996          |
|   |    |                     | AU 624263 B2               | 04-06-1992          |
|   |    |                     | AU 6119390 A               | 28-02-1991          |
|   |    |                     | BR 9004149 A               | 03-09-1991          |
|   |    |                     | CA 2023802 A1              | 24-02-1991          |
|   |    |                     | DE 69027897 D1             | 29-08-1996          |
|   |    |                     | DE 69027897 T2             | 12-12-1996          |
|   |    |                     | EP 0415254 A2              | 06-03-1991          |
|   |    |                     | IE 903034 A1               | 27-02-1991          |
|   |    |                     | JP 2773784 B2              | 09-07-1998          |
|   |    |                     | JP 3097971 A               | 23-04-1991          |
| US 6409934                                | B1 | 25-06-2002          | CA 2324629 A1              | 29-04-2001          |
|   |    |                     | DE 60001255 D1             | 27-02-2003          |
|   |    |                     | DE 60001255 T2             | 09-10-2003          |
|   |    |                     | EP 1096059 A1              | 02-05-2001          |
|   |    |                     | JP 2001192973 A            | 17-07-2001          |
| US 5852110                                | A  | 22-12-1998          | NONE                       |                     |
| US 4182682                                | A  | 08-01-1980          | AU 517743 B2               | 20-08-1981          |
|   |    |                     | AU 4231178 A               | 28-06-1979          |
|   |    |                     | BE 873034 A1               | 17-04-1979          |
|   |    |                     | DE 2844952 A1              | 28-06-1979          |
|   |    |                     | FR 2412641 A1              | 20-07-1979          |
|   |    |                     | GB 2011930 A ,B            | 18-07-1979          |
|   |    |                     | IT 1109445 B               | 16-12-1985          |
|   |    |                     | JP 1156026 C               | 15-07-1983          |
|   |    |                     | JP 54088399 A              | 13-07-1979          |
|   |    |                     | JP 57047789 B              | 12-10-1982          |
|   |    |                     | NL 7811132 A               | 26-06-1979          |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08J3/03 C08L83/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | DE 195 17 346 A (WACKER)<br>14. November 1996 (1996-11-14)<br>Seite 7, Zeile 5 - Zeile 30          | 1-7                |
| X          | US 5 000 861 A (YANG)<br>19. März 1991 (1991-03-19)<br>Beispiel 1                                  | 1-7                |
| X          | US 6 409 934 B1 (NAGANAWA ET AL)<br>25. Juni 2002 (2002-06-25)<br>Beispiele 1-4                    | 1-7                |
| X          | US 5 852 110 A (GEE)<br>22. Dezember 1998 (1998-12-22)<br>Anspruch 1                               | 1-7                |
| A          | US 4 182 682 A (KÖRNER)<br>8. Januar 1980 (1980-01-08)<br>Anspruch 1                               | 1                  |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. März 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/03/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lentz, J.C.

# INTERNATIONALE RESEARCHERBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/12430

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 19517346 A                                      | 14-11-1996                    | DE 19517346 A1                    | 14-11-1996                    |
|  |                               | AT 188685 T                       | 15-01-2000                    |
|  |                               | DE 59604176 D1                    | 17-02-2000                    |
|  |                               | WO 9635652 A1                     | 14-11-1996                    |
|  |                               | EP 0824510 A1                     | 25-02-1998                    |
|  |                               | ES 2143205 T3                     | 01-05-2000                    |
|  |                               | TW 440591 B                       | 16-06-2001                    |
|  |                               | US 6294608 B1                     | 25-09-2001                    |
| US 5000861 A                                       | 19-03-1991                    | AT 140719 T                       | 15-08-1996                    |
|  |                               | AU 624263 B2                      | 04-06-1992                    |
|  |                               | AU 6119390 A                      | 28-02-1991                    |
|  |                               | BR 9004149 A                      | 03-09-1991                    |
|  |                               | CA 2023802 A1                     | 24-02-1991                    |
|  |                               | DE 69027897 D1                    | 29-08-1996                    |
|  |                               | DE 69027897 T2                    | 12-12-1996                    |
|  |                               | EP 0415254 A2                     | 06-03-1991                    |
|  |                               | IE 903034 A1                      | 27-02-1991                    |
|  |                               | JP 2773784 B2                     | 09-07-1998                    |
|  |                               | JP 3097971 A                      | 23-04-1991                    |
| US 6409934 B1                                      | 25-06-2002                    | CA 2324629 A1                     | 29-04-2001                    |
|  |                               | DE 60001255 D1                    | 27-02-2003                    |
|  |                               | DE 60001255 T2                    | 09-10-2003                    |
|  |                               | EP 1096059 A1                     | 02-05-2001                    |
|  |                               | JP 2001192973 A                   | 17-07-2001                    |
| US 5852110 A                                       | 22-12-1998                    | KEINE                             |                               |
| US 4182682 A                                       | 08-01-1980                    | AU 517743 B2                      | 20-08-1981                    |
|  |                               | AU 4231178 A                      | 28-06-1979                    |
|  |                               | BE 873034 A1                      | 17-04-1979                    |
|  |                               | DE 2844952 A1                     | 28-06-1979                    |
|  |                               | FR 2412641 A1                     | 20-07-1979                    |
|  |                               | GB 2011930 A , B                  | 18-07-1979                    |
|  |                               | IT 1109445 B                      | 16-12-1985                    |
|  |                               | JP 1156026 C                      | 15-07-1983                    |
|  |                               | JP 54088399 A                     | 13-07-1979                    |
|  |                               | JP 57047789 B                     | 12-10-1982                    |
|  |                               | NL 7811132 A                      | 26-06-1979                    |